

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-058823
(43)Date of publication of application : 10.03.2005

(51)Int.CI. B01D 53/22
B01J 8/02
C01B 3/38
// C01B 3/26

(21)Application number : 2003-207486

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 13.08.2003

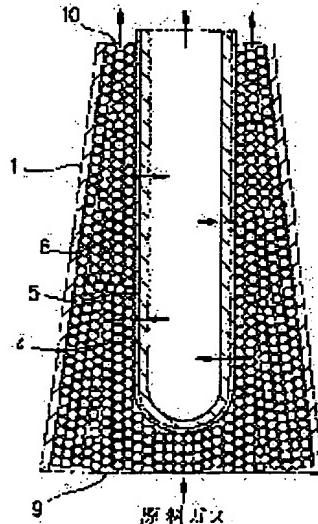
(72)Inventor : SAKAI OSAMU
MORI NOBUHIKO
TAKAHASHI AKIRA
SAKAI HITOSHI

(54) SELECTIVE PERMEATION MEMBRANE TYPE REACTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a selective permeation membrane type reactor which is high in permeation speed of a selective permeation membrane not only in the vicinity of the gas inlet of a reaction tube colliding with the upstream side in the supply direction of a raw material gas but also in the vicinity of the gas outlet of the reaction tube colliding with the downstream side in the supply direction of the raw material gas and can effectively extract a produced gas to be separated over the entire selective permeation membrane.

SOLUTION: This selective permeation membrane type reactor has the cylindrical reaction tube 1 in which one end part is the gas inlet 9 and the other end part is the gas outlet 10, a separation tube 4 which is inserted into the reaction tube 1 and has the selective permeation membrane 5 on the surface, and a catalyst 6 arranged between the reaction tube 1 and the separation tube 4. In the reactor, the distance between the reaction tube 1 and the selective permeation membrane 5 in the inside of the reaction tube 1 is gradually narrowed from the inlet 9 toward the outlet 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-58823

(P2005-58823A)

(43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)

(51) Int.Cl.⁷
 B01D 53/22
 B01J 8/02
 C01B 3/38
 // C01B 3/26

F 1
 B01D 53/22
 B01J 8/02
 C01B 3/38
 C01B 3/26

テーマコード (参考)
 4 D006
 4 G070
 4 G140

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-207486 (P2003-207486)
 (22) 出願日 平成15年8月13日 (2003.8.13)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成15年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構「革新的温暖化対策技術プログラム高効率高温水素分離膜の開発プロジェクト」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000004064
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (74) 代理人 100088616
 弁理士 渡邊 一平
 (72) 発明者 酒井 修
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内
 森 伸彦
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内
 (72) 発明者 高橋 章
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内

最終頁に続く

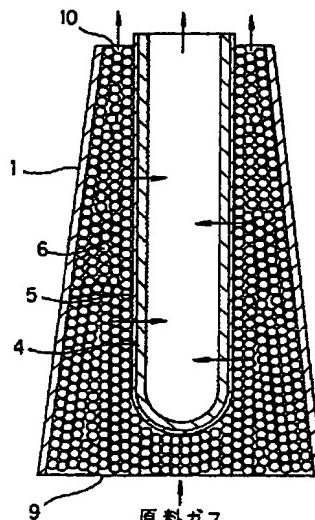
(54) 【発明の名称】選択透過膜型反応器

(57) 【要約】

【課題】原料ガスの供給方向の上流側に当たる反応管のガス入口近傍だけでなく、原料ガスの供給方向の下流側に当たる反応管のガス出口付近においても、選択透過膜の透過速度が高く、分離しようとする生成ガスを、選択透過膜全体に渡って効果的に引き抜くことができるような選択透過膜型反応器を提供する。

【解決手段】一端部がガスの入口9で、他端部がガスの出口10である筒状の反応管1と、反応管1内に挿入された、表面に選択透過膜5を有する分離管4と、反応管1と分離管4との間に配置された触媒6とを有する選択透過膜型反応器である。この選択透過膜型反応器においては、反応管1と、その内部の選択透過膜5との間隔が、入口9から出口10に向かうに従って徐々に小さくなるような構造となっている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一端部がガスの入口で、他端部がガスの出口である筒状の反応管と、当該反応管内に挿入された、表面に選択透過膜を有する分離管と、前記反応管と前記分離管との間に配置された触媒とを有する選択透過膜型反応器であって、
前記反応管と、その内部の前記選択透過膜との間隔が、前記入口から前記出口に向かうに従って徐々に小さくなる選択透過膜型反応器。

【請求項 2】

一端部がガスの入口で、他端部がガスの出口である筒状の反応管と、当該反応管内に挿入された、表面に選択透過膜を有する分離管と、前記反応管と前記分離管との間に配置された触媒とを有する選択透過膜型反応器であって、
前記反応管内部の前記反応管長さ方向における中央より出口側の位置に、前記反応管内に供給されたガスの流れを乱して当該ガスを攪拌する構造を設けた選択透過膜型反応器。
10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタン、ブタン、灯油等の炭化水素やメタノール等の含酸素炭化水素を主たる原料ガスとし、そこに第二の原料ガスである水、二酸化炭素、酸素を用い、その水蒸気や二酸化炭素の改質反応、あるいは部分酸化反応、分解反応等を利用して、水素等の特定成分のガスを生成させ、分離して取り出すために使用される選択透過膜型反応器に関する。
20

【0002】

【従来の技術】水素ガスは石油化学の基本素材ガスとして大量に使用され、また、クリーンなエネルギー源として大きな期待が寄せられている。このような目的に使用される水素ガスは、メタン、ブタン、灯油等の炭化水素やメタノール等の含酸素炭化水素を主たる原料ガスとして、水蒸気や二酸化炭素の改質反応、あるいは部分酸化反応、分解反応等を利用して生成され、それをパラジウム合金膜等の水素を選択的に透過させることのできる選択透過膜にて分離して取り出すことにより得られる。

【0003】近年、この水素ガスの製造には、前記のような反応と分離とを同時にを行うことのできる選択透過膜型反応器（メンブレンリアクタ）が使用される（例えば、特許文献1参照。）。図4は、従来一般的に使用されている選択透過膜型反応器の構造を示す断面概要図である。この選択透過膜型反応器は、一端部がガスの入口29で、他端部がガスの出口30である筒状の反応管21と、反応管21内に挿入された、表面に選択透過膜25を有する有底筒状で基材部分が多孔質の分離管24と、反応管21と分離管24との間に配置された触媒26とを有する。
30

【0004】通常、触媒26はペレット形状で、反応管と分離管との間の空隙にパックドベッド（Packed Bed）状に充填されており、入口29から供給された水蒸気を含む原料ガスが、この触媒26に接触して、水蒸気改質反応等により水素ガス等の目的とするガスが生成される。例えば、メタンの水蒸気改質では、化1及び化2の反応式に従って、水素、一酸化炭素、二酸化炭素に分解される。

【化1】



【化2】



【0005】こうして得られた水素ガス等の生成ガスは、選択透過膜26を透過して分離管24内に選択的に引き抜かれ、他のガス成分と分離されて取り出される。また、選択透過膜25を透過しない他のガス成分は、出口30より反応器の外部へ排出される。
40

【0006】

【特許文献1】

特開平6-40703号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような構造の選択透過膜型反応器は、前記のように反応と分離とを同時に行えることによる装置上のコンパクト化のメリットに加え、生成ガスを引き抜くことにより前記反応の平衡を生成側にシフトさせて、反応温度を低下させることができ、これによって作動温度の低下、金属部材の劣化抑制、省エネルギー化といった効果が期待できる。

【0008】ところで、前記のようにガス中の特定成分を選択的に透過する選択透過膜の透過速度は、その膜自身の透過能力に加え、膜の入口側（膜内に侵入して行く側）と出口側（膜内から出て行く側）との分圧差の関数によって決定され、膜の入口側における生成ガス濃度が低く、結果として膜の入口側と出口側との濃度差が小さいような場合には、分離しようとする生成ガスが透過しにくくなる。10

【0009】前記従来構造の選択透過膜型反応器においては、当該反応器内に原料ガスが供給される反応管21のガス入口29近傍では、原料ガスの濃度が高いため触媒上での反応量も多く、結果として生成ガスも高濃度であるので、分離しようとする生成ガスの透過速度も高くなる。

【0010】しかしながら、反応管21のガス出口30付近では、原料ガス濃度が上流側（ガス入口側）での反応により低くなっているため、触媒上での反応量も少なく、結果として生成ガスが低濃度となるので、分離しようとする生成ガスの透過速度も低くなり、前述のような生成ガスの引き抜き効果が十分に発現しない。

【0011】本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、原料ガスの供給方向の上流側に当たる反応管のガス入口近傍だけでなく、原料ガスの供給方向の下流側に当たる反応管のガス出口付近においても、選択透過膜の透過速度が高く、分離しようとする生成ガスを、選択透過膜全体に渡って効果的に引き抜くことができるような選択透過膜型反応器を提供することにある。20

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一端部がガスの入口で、他端部がガスの出口である筒状の反応管と、当該反応管内に挿入された、表面に選択透過膜を有する分離管と、前記反応管と前記分離管との間に配置された触媒とを有する選択透過膜型反応器であって、前記反応管と、その内部の前記選択透過膜との間隔が、前記入口から前記出口に向かうに従って徐々に小さくなる選択透過膜型反応器（第一発明）、が提供される。

【0013】また、本発明によれば、一端部がガスの入口で、他端部がガスの出口である筒状の反応管と、当該反応管内に挿入された、表面に選択透過膜を有する分離管と、前記反応管と前記分離管との間に配置された触媒とを有する選択透过膜型反応器であって、前記反応管内部の前記反応管長さ方向における中央より出口側の位置に、前記反応管内に供給されたガスの流れを乱して当該ガスを攪拌する構造を設けた選択透过膜型反応器（第二発明）、が提供される。30

【0014】

【発明の実施の形態】図1は、第一発明に係る選択透過膜型反応器の実施形態の一例を示す断面概要図である。この選択透過膜型反応器は、一端部がガスの入口9で、他端部がガスの出口10である筒状の反応管1と、反応管1内に挿入された、表面に選択透過膜5を有する有底筒状で基材部分が多孔質の分離管4と、反応管1と分離管4との間に配置された触媒6とを有するものであって、その特徴的な構成として、反応管1と、その内部の選択透過膜5との間隔が、入口9から出口10に向かうに従って徐々に小さくなるような構造となっている。40

【0015】触媒6は、触媒成分をペレット形状やビーズ形状に成形したり、ペレット状の基体に触媒成分を被覆したりすることによって得ることができ、それを図のように反応管1と分離管4との間の空隙に充填するなどして配置する。入口9から供給された原料ガスが、この触媒6に接触すると、水蒸気改質反応等により水素ガス等の目的とするガスが生成され、得られた生成ガスは、選択透過膜5を透過して分離管4内に選択的に引き抜かれ、他のガス成分と分離されて取り出される。また、選択透過膜5を透過しない他のガス成分は、出口10より反応器の外部へ排出される。50

【0016】ここで、前述のとおり、原料ガスの供給方向の上流側に当たる反応管1のガス入口9近傍では、原料ガスの濃度が高く、触媒上で反応・生成される生成ガスも高濃度であるので、分離しようとする生成ガスの透過速度も高くなる。

【0017】一方、原料ガスの供給方向の下流側に当たる反応管1のガス出口10付近では、原料ガス濃度が既に上流側での反応により低くなってしまっており、触媒上で反応・生成される生成ガスも低濃度となってしまっているが、第一発明の選択透過膜型反応器では、図1のように、反応管1と、その内部の選択透過膜5との間隔を、入口9から出口10に向かうに従って徐々に小さくなるような構造としていることによって、出口10に近づくほど生成ガスが選択透過膜5の周囲に集まりやすくなり、分離しようとする生成ガスの選択透過膜5への接触が容易となる。このため、選択透過膜5の近傍で透過成分の濃度が小さくなるという現象（濃度分極）がなく、結果として選択透過膜5近傍の透過成分の濃度が高くなるので、高い透過速度が得られる。
10

【0018】なお、本例においては、反応管1の径を入口9から出口10に向かうに従って徐々に小さくすることによって、反応管1と選択透過膜5との間隔を変化させているが、反応管1の径を一定とし、分離管4の径を入口9から出口10に向かうに従って徐々に大きくすることにより、反応管1と選択透過膜5との間隔を変化させてもよい。また、反応管1の径を入口9から出口10に向かうに従って徐々に小さくするとともに、分離管4の径を入口9から出口10に向かうに従って徐々に大きくすることによって、反応管1と選択透過膜5との間隔を変化させてもよい。

【0019】図2は、第二発明に係る選択透過膜型反応器の実施形態の一例を示す断面概要図である。この選択透過膜型反応器は、一端部がガスの入口19で、他端部がガスの出口20である筒状の反応管11と、反応管11内に挿入された、表面に選択透過膜15を有する有底筒状で基材部分が多孔質の分離管14と、反応管11と分離管14との間に配置された触媒16とを有するものであって、その特徴的な構成として、反応管11内部の反応管11長さ方向における中央より出口20側の位置に、反応管11内に供給されたガスの流れを乱して当該ガスを攪拌する構造を設けている。
20

【0020】触媒16は、触媒成分をペレット形状やビーズ形状に成形したり、ペレット状の基体に触媒成分を被覆したりすることによって得ることができ、それを図のように反応管11と分離管14との間の空隙に充填するなどして配置する。また、本例では、反応管11内に供給されたガスの流れを乱して当該ガスを攪拌する構造として、図に示すように反応管11の内周面から内部上方に向かって延びる攪拌板17を設け、この攪拌板17に接触したガスが、その流れを乱されて、選択透過膜15の周囲で攪拌されるようにしている。
30

【0021】この反応器において、入口19から供給された原料ガスが、触媒16に接触すると、水蒸気改質反応等により水素ガス等の目的とするガスが生成され、得られた生成ガスは、選択透過膜15を透過して分離管14内に選択的に引き抜かれ、他のガス成分と分離されて取り出される。また、選択透過膜15を透過しない他のガス成分は、出口20より反応器の外部へ排出される。

【0022】ここで、前述のとおり、原料ガスの供給方向の上流側に当たる反応管11のガス入口19近傍では、原料ガスの濃度が高く、触媒上で反応・生成される生成ガスも高濃度であるので、分離しようとする生成ガスの透過速度も高くなる。
40

【0023】一方、原料ガスの供給方向の下流側に当たる反応管11のガス出口20付近では、原料ガス濃度が既に上流側での反応により低くなってしまっており、触媒上で反応・生成される生成ガスも低濃度となてしまっているが、第二発明の選択透過膜型反応器では、図2の攪拌板17のように、反応管11内部の反応管11長さ方向における中央より出口20側の位置に、反応管11内に供給されたガスの流れを乱して当該ガスを攪拌する構造を設けていることによって、出口20付近において生成ガスが選択透過膜15の周囲で攪拌され、分離しようとする生成ガスの選択透過膜15への接触が容易となる。このため、選択透過膜15の近傍で透過成分の濃度が小さくなるという現象（濃度分極）がなく、結果として選択透過膜15近傍の透過成分の濃度が高くなるので、高い透過速度が得られる。
50

【0024】なお、図2の例においては、反応管11内に供給されたガスの流れを乱して当該ガスを攪拌する構造として、攪拌板17を設けているが、当該構造はこれに限られるものではなく、ガスを効果的に攪拌できるものであれば、どのような構造であってもよい。例えば、図3に示すように、反応管11の出口20付近にだけ、他よりも大粒のビーズやペレットに触媒成分を担持した触媒18を配置し、この大粒の触媒18によって、ガスの流れを乱し、攪拌するようにしてもよい。あるいは、触媒成分を担持しない大粒のビーズやペレットを同様の位置に配置することによっても、ガスの攪拌効果が得られる。

【0025】第一及び第二発明の選択透過膜型反応器において、触媒や選択透過膜の材質は、使用する原料ガス及び目的とする生成ガスの種類等に応じて選定することができ、例えばメタン等の炭化水素を原料ガスとして、水素ガスを生成し、分離する場合には、ニッケル系やPt、Ru、Rh等の貴金属系の触媒が高比表面積のアルミナやチタニア、ジルコニア上に高分散担持されたものと、パラジウム又はPd-Ag合金のようなパラジウム合金からなる選択透過膜が好適に使用できる。
10

【0026】また、反応管の材質としては、SUSやインコロイ等の高耐熱性で熱伝導性の良い金属を主成分とすることが好ましいが、コーチェライト等のセラミック材料を用いてもよい。表面に選択透過膜を形成する多孔質の分離管の基材には、チタニアやアルミナ等のセラミック多孔体、あるいはステンレススティール等の金属多孔体を用いることが好ましい。また、選択透過膜は分離管の外側でなく、場合によっては分離管の内側にあってもよいし、分離管の両側に被覆されていてもよい。

【0027】また、図1～3に示す実施形態においては、有底筒状の分離管を使用しているが、有底形状でなく無底形状であってもフランジ等により一端部を気密な構造にできる工夫を施すなどすれば用いることができる。更にまた、本発明の選択透過膜型反応器の使用形態として、選択透過膜の透過出口側の分圧を下げるような工夫をすると、選択透過膜の透過性が向上するので好ましい。具体的には、透過出口側に水蒸気等のスイープガスを流したり、真空ポンプにて透過出口側の分圧を下げるといった方法が好ましい。
20

【0028】第一及び第二発明の選択透過膜型反応器における生成、分離の対象となるガスの種類は特に限定されるものではないが、メタン等の炭化水素ガスからの水素の生成、分離に特に好適に使用することができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
30

【0030】

(実施例1)

図1に示すような構造を有する選択透過膜型反応器を作製した。分離管4は、一端部が閉じられた有底筒状のアルミナ多孔体(外径10mm、長さ200mm)からなり、その表面に選択透過膜5として、水素を選択的に透過するPd-Ag合金膜がメッキにより成膜されている。合金膜組成は、水素透過性能を考慮してPdが80wt%、Agが20wt%となるようにした。反応管1は、300～1000℃程度の高温に耐え得るようにSUSを使用して、最大内径部である入口9の内径を30mm、最小内径部である出口10の内径を15mmとし、入口9から出口10に向かって徐々に内径が小さくなるような構造とした。触媒6には、大きさが3mm程度のペレット状に成形したニッケル系触媒を使用した。
40

【0031】

(実施例2)

図2に示すような構造を有する選択透過膜型反応器を作製した。反応管11は、内径が一定(40mm)であるが、その長さ方向における中央より出口20側の位置に、攪拌板17を設けている。その他の構成は、前記実施例1と同様である。

【0032】

(実施例3)

図3に示すような構造を有する選択透过膜型反応器を作製した。反応管11は、内径が一
50

定(40mm)であるが、その長さ方向における中央より出口20側の位置に、触媒16よりも大径のシリカ製ビーズ(Φ7mm)を装填してある。その他の構成は、前記実施例1と同様である。

【0033】

(比較例)

図4に示すような構造を有する従来型の選択透過膜型反応器を作製した。反応管21は、内径が一定(40mm)であるが、その他の構成は、前記実施例1と同様である。

【0034】

(評価)

図5に示すような装置を使用し、前記実施例1～3及び比較例の選択透過膜型反応器について評価を行った。この装置は、原料ガス源として、メタン、ブタン等の炭化水素や、メタノール等の含酸素炭化水素、水、二酸化炭素、酸素を使用できるようライン接続し、これらを必要に応じて選択し、混合して選択透過膜型反応器に供給できるようになっている。なお、水は気化器で気化して供給される。また、選択透過膜型反応器にニッケル系の触媒を使用している場合において、その触媒表面が酸化されているときには、原料ガスを供給する前にその還元処理を行う必要があるため、前記ラインを通じて選択透過膜型反応器に還元のための水素を供給できるようにしている。10

【0035】膜透過ガスラインと膜非透過ガスラインは、その上流側がそれぞれ選択透過膜型反応器の膜透過側(分離管の内部)と膜非透過側(反応管の出口)に接続されている。膜透過ガスラインの下流側には、ガス量を測定するための流量計と、ガス成分を定量するためのガスクロマトグラフが接続されている。膜非透過ガスラインの下流側にも、同様に流量計とガスクロマトグラフが接続されているが、更に流量計の上流側に、常温にて水等の液体成分を捕集するための液体トラップが設けられている。また、選択透過膜型反応器の周囲には、当該反応器の外部加熱が可能なように加熱用ヒータが設置されている。20

【0036】このような装置にて、まず、400℃程度に加熱した状態で選択透過膜型反応器に水素を供給し、表面が酸化されたニッケル系触媒の還元処理を行う。その後、各種原料ガス源から一定割合にて混合された原料ガスを選択透過膜型反応器の入口側より供給し、触媒にて部分酸化、分解、改質反応等を進行させる。この反応で生成した水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水等や未反応成分のうち、膜透過成分である水素のみが選択透過膜(Pd-Ag合金膜)を透過し、膜透過ガスラインより流量計を経て、ガスクロマトグラフに供給され、成分の分析が行われる。水素以外の膜非透過ガスは、膜非透過ガスラインに送られ、液体トラップにて水等の液体成分が除去された後、流量計を経て、ガスクロマトグラフに供給される。30

【0037】この装置により、各種反応条件にて部分酸化、分解、改質反応を行い、水素の分離回収を実施したところ、実施例1～3の選択透過膜型反応器を用いた場合には、比較例の選択透過膜型反応器を用いた場合に比べて、水素の回収効率が5～20ポイント上昇した。この結果から、本発明の選択透過膜型反応器を用いることにより、水素が選択透過膜の全体に渡って有効に引き抜かれ、水素回収効率が向上することがわかる。すなわち、本発明の選択透過膜型反応器にて、従来の選択透過膜型反応器と同等の水素回収量を得ようとする場合には、装置をよりコンパクトに構成したり、作動温度を低減させて、金属部材の劣化抑制や省エネルギー化を図ることが可能である。40

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の選択透過膜型反応器によれば、原料ガスの供給方向の上流側に当たる反応管のガス入口近傍だけでなく、原料ガスの供給方向の下流側に当たる反応管のガス出口付近においても、選択透過膜の透過速度が高く、分離しようとする生成ガスを、選択透过膜全体に渡って効果的に引き抜くことができるので、反応器全体として見た場合に、触媒上における改質反応等の平衡を生成側にシフトさせる効果が向上する。そして、これにより、従来に比して反応器の作動温度の低下させることができ、金属部材の劣化抑制、省エネルギー化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

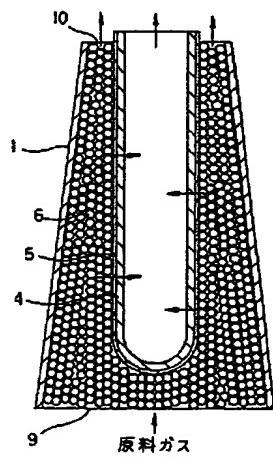
【図 1】第一発明に係る選択透過膜型反応器の実施形態の一例を示す断面概要図である。
 【図 2】第二発明に係る選択透過膜型反応器の実施形態の一例を示す断面概要図である。
 【図 3】第二発明に係る選択透過膜型反応器の実施形態の他の一例を示す断面概要図である。

【図 4】従来一般的に使用されている選択透過膜型反応器の構造を示す断面概要図である
 。
 【図 5】実施例において使用した試験装置の構成を示す概要図である。

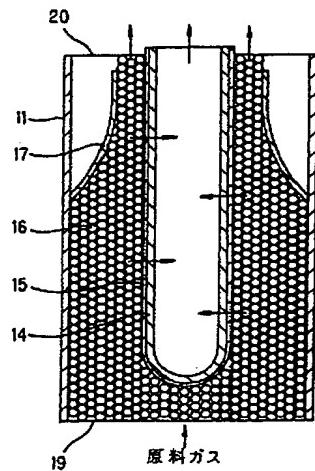
【符号の説明】

1 … 反応管、4 … 分離管、5 … 選択透過膜、6 … 触媒、9 … 入口、10 … 出口、11 … 反応管、14 … 分離管、15 … 選択透過膜、16 … 触媒、17 … 搅拌板、18 … 触媒、19 ¹⁰ … 入口、20 … 出口、21 … 反応管、24 … 分離管、25 … 選択透過膜、26 … 触媒、29 … 入口、30 … 出口。

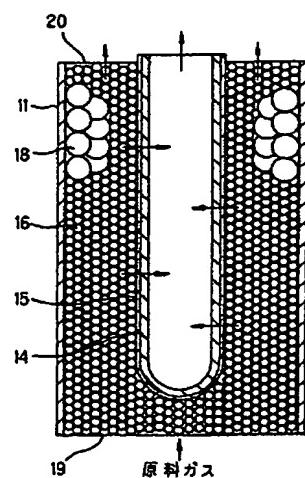
【図 1】



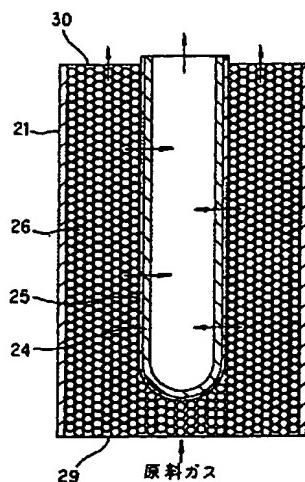
【図 2】



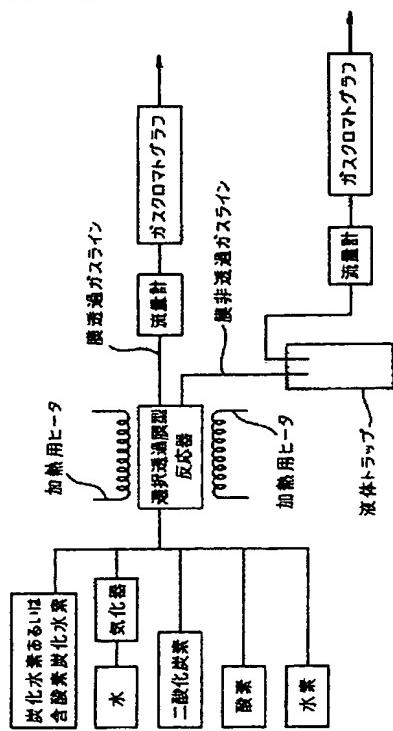
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 酒井 均

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

F ターム(参考) 4D006 GA41 JA70A KA31 KB30 MA02 MA06 MB04 MC02 MC03 PB18

PB66 PC69

4G070 AA01 AB04 BA08 BB05 CA21 CB16 CB17 DA21

4G140 EA02 EA03 EA05 EA06 EA07 EB11 EB19 EB24 EB37